FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

Patent number: JP59166516
Publication date: 1984-09-19
Inventor: NAKAGAWA SHINICHI; NAKAGAWA TSUNEO; AMANO TOSHIHIKO; OOMORI MITSUGU; YAMAGUCHI SADAMITSU; ASANO KOUZOU
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- international: C08F214/26
- european:
Application number: JP19830015592 19830201
Priority number(s): JP19830015592 19830201

Also published as:
EP0117450 (A1)
US4587316 (A1)
EP0117450 (B1)

Abstract not available for JP59166516
Abstract of corresponding document: **US4587316**

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) tetrafluoroethylene, (b) 8 to 15% by weight of hexafluoropropene on the basis of the weight of the copolymer, and (c) 0.2 to 2% by weight of a fluoroalkyl vinyl ether of the formula: CF2=CF-O-(CF2)n-CF2X (I) wherein X is hydrogen or fluorine, and n is an integer of 3 to 9 on the basis of the weight of the copolymer, which has improved stress crack resistance, and flex resistance as well as good moldability.

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

JP59166516

Publication Title:

Fluorine-containing copolymers and films thereof

Abstract:

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) tetrafluoroethylene, (b) 8 to 15% by weight of hexafluoropropene on the basis of the weight of the copolymer, and (c) 0.2 to 2% by weight of a fluoroalkyl vinyl ether of the formula: CF2=CF-O-(CF2)n-CF2X (I) wherein X is hydrogen or fluorine, and n is an integer of 3 to 9 on the basis of the weight of the copolymer, which has improved stress crack resistance, and flex resistance as well as good moldability.

Data supplied from the esp@cenet database - http://ep.espacenet.com

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - http://www.sughrue.com

⑲ 日本国特許庁（JP）　特許出願公開

⑫ 公開特許公報（A）　昭59—166516

⑤1Int. Cl.³　識別記号　庁内整理番号
C 08 F 214/26　7349—4 J
//(C 08 F 214/26
214/28
216/14)

⑬公開　昭和59年(1984) 9 月19日

発明の数　1
審査請求　未請求

（全 6 頁）

⑤4含フッ素共重合体

⑳特　願　昭58—15592
㉒出　願　昭58(1983) 2 月 1 日
⑫発　明　者　中川深一
生駒市鹿の台北 2 — 9 — 4
⑫発　明　者　中川恒夫
茨木市山手台 5 丁目10番11号
⑫発　明　者　天野俊彦
門真市北巣本15— 3
⑫発　明　者　大森巳継
摂津市一津屋 2 丁目21—21
⑫発　明　者　山口貞充
吹田市山田南29— 2 —617
⑫発　明　者　浅野興三
茨木市北春日丘4丁目 5 番13号
⑪出　願　人　ダイキン工業株式会社
大阪市北区梅田 1 丁目12番39号
新阪急ビル
⑭代　理　人　弁理士　青山葆　外 2 名

明　細　書

1.発明の名称

含フッ素共重合体

2.特許請求の範囲

1.(a)テトラフルオロエチレン

(b)共重合体重量に基づき 8 ～ 1 5 重量%のヘキサフルオロプロペン、および

(c)共重合体重量に基いて 0.2 ～ 2 重量%の

一般式：

$$CF_2=CF-O+CF_2+_nCF_2X$$

〔式中、Xはフッ素または水素、およびnは3～9の数を表わす。〕

で示されるフルオロアルキルビニルエーテルを共重合単位として成ることを特徴とする含フッ素共重合体。

2.ヘキサフルオロプロペン 9 ～ 1 3 重量%およびフルオロアルキルビニルエーテル 0.3 ～ 1.5 重量%である特許請求の範囲第 1 項記載の含フッ素共重合体。

3.一般式中のnが3～7である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の含フッ素共重合体。

3.発明の詳細な説明

本発明は、含フッ素共重合体に関し、更に詳しくは、溶融成形性がすぐれ、しかも耐ストレスクラック性および曲げ寿命が改良されたテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロペン／特定のフルオロアルキルビニルエーテル共重合体に関する。

従来、テトラフルオロエチレン（以下、ＴＦＥという。）とヘキサフルオロプロペン（以下、ＨＦＰという。）の共重合体（以下、ＦＥＰ共重合体という。）は、溶融押出し可能なフッ素樹脂として知られている（米国特許第 2,549,935 号および第 2,598,283 号参照）。しかし、ＦＥＰ共重合体は、耐熱性、耐候性、耐化学薬品性については優れているが、耐ストレスクラック性が劣る。これを補うためには溶融粘度を大きくする必要があるが、溶融粘度を大きくすると溶融成形性が劣るので著しく不利である。

この様なＦＥＰ共重合体の欠点を改良するため

に、ＴＦＥおよびＨＦＰに第３の単量体としてパーフルオロアルキルビニルエーテル〔$CF_2=CF-O\leftarrow CF_2\rightarrow_n CF_3$（ここでｎ＝１または２である。）〕を共重合体の重量に基いて約0.5～約３重量％加えて共重合させた含フッ素共重合体が提案されている（特公昭５５－４５０８４号公報参照）。しかし、ＦＥＰ共重合体の前記欠点を改良するには、該第３単量体を多量に必要とし、しかも、該第３単量体は高価なものであるため、経済的な不利益を免れ難く、満足すべきものではなかつた。

一方、上記フルオロアルキルビニルエーテルを含めて種々のフルオロアルキルビニルエーテルとＴＦＥおよびＨＦＰとの共重合体が開示されており、その組成は、ＴＦＥ９０.５～９９.３モル％、ＨＦＰ5.0～0.3モル％およびフルオロアルキルビニルエーテル4.5～0.4モル％となつている（特開昭５３－２９３８９号公報参照）。しかし、この共重合体も前記と同様の不利益を免れ難いうえに、共重合体当りのＨＦＰの含有量が少ないため、共重合体当りのＨＦＰ含有量が比較的多くて

同量のフルオロアルキルビニルエーテルを含む場合に比べ、生成共重合体の曲げ寿命が劣るという欠点を有する。

本発明者らは、ＦＥＰ共重合体の有する前記欠点を経済的に有利に改善するために鋭意研究を重ねた結果、第３単量体として、側鎖がある程度長く、耐熱性がよく、かつ共重合性の優れた特定のフルオロアルキルビニルエーテルを少量用いることにより耐ストレスクラック性および曲げ寿命がよく、成形性が優れ、かつ経済的に有利な含フッ素共重合体が得られることを見い出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、

(a)テトラフルオロエチレン、

(b)共重合体重量に基づき８～１５重量％のヘキサフルオロプロペン、および

(c)共重合体重量に基いて0.2～２重量％の

一般式：

$$CF_2=CF-O\leftarrow CF_2\rightarrow_n CF_2X \qquad (I)$$

〔式中、Ｘはフッ素または水素、およびｎは３

～９の数を表わす。〕

で示されるフルオロアルキルビニルエーテル

を共重合単位として成ることを特徴とする含フッ素共重合体に存する。

しかして、本発明の含フッ素共重合体は、第３の単量体として特定のフルオロアルキルビニルエーテル（Ｉ）を用い、また比較的多量のＨＦＰを用いるため、前記既知の３元共重合体に比べＦＥＰ共重合体の前記欠点を同程度改良するために必要なビニルエーテル単量体の量を少くできる。また、本発明の含フッ素共重合体は溶融成形性が良好で、これから得られる成形品の耐ストレスクラック性およびＭＩＴ曲げ寿命が著しく良好となる。たとえば、前記ＦＥＰ共重合体の場合には分子量（または溶融粘度）を低下させると耐ストレスクラック性が低下し、特に溶融粘度が4×10^4ポイズ以下ではその傾向が著しいのに対し、本発明の含フッ素共重合体ではこの様な耐ストレスクラック性の低下はほとんど見られず、溶融粘度が0.5～4×10^4ポイズ程度の溶融成形性に富むもので

あつても優れた耐ストレスクラック性およびＭＩＴ曲げ寿命を示すので、特に電線被覆用に有利である。

本発明の含フッ素共重合体の一成分であるフルオロアルキルビニルエーテル（Ｉ）は、たとえば米国特許第3,321,532号に開示された方法により容易に製造することができる。

本発明の含フッ素共重合体は、塊状、溶液、懸濁および乳化重合のいずれの方法によつても調製することができる。重合反応は、一般に重合開始剤によつて開始する。重合開始剤としては、生成した共重合体の熱的性質を損なわないものであれば、いずれも使用可能であり、たとえば高度にフッ素化されたパーオキサイド類で（$RfCOO\rightarrow_2$（ここでＲｆはパーフルオロアルキル基、ω－ヒドロパーフルオロアルキル基またはパークロロフルオロアルキル基を表わす）で示されるジアシルパーオキサイドが好ましく使用される。

反応単量体間の接触をよくするために反応溶媒を用いることができ、好適なものとして1,1,2－

トリクロロ－1,2,2－トリフルオロエタン、1,2－ジクロロ－1,1,2,2－テトラフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン、ＨＦＰダイマーなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、ジフェニル、シクロヘキサン、水、酢酸、アセトニトリルなどが例示される。

共重合反応は、通常、ラジカル重合反応において用いられる連鎖移動剤（たとえばイソパラフィン、四塩化炭素、マロン酸ジエチル、メルカプタン、ジエチルエーテル、アルコールなど）を添加することにより好ましく実施することができる。さらに、必要に応じて安定剤（たとえばメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど）、pH調整剤（たとえばリン酸－リン酸塩、ホウ酸－ホウ酸塩などの緩衝剤）を用いることもできる。

その他の重合条件、たとえば反応温度、反応圧力は、特に制限されることなく、ＴＦＥとＨＦＰの共重合に際して従来採用されてきた条件をそのまま適用することができる。通常、反応温度としては１０～５０℃、好ましくは２０～４０℃、より好ましくは室温付近の温度が採用され、反応圧力としては５～２５kg／cm²Ｇ、通常単量体の自生圧力が採用される。

各単量体の割合は、ＨＦＰ８～１５重量％、フルオロアルキルビニルエーテル（Ｉ）0.2～2重量％および残りのＴＦＥであり、好ましくはＨＦＰ９～１３重量％、フルオロアルキルビニルエーテル（Ｉ）0.3～1.5重量％および残りのＴＦＥである。フルオロアルキルビニルエーテルの割合が0.2重量％以下では目的とする耐ストレスクラック性が改良されず、ＦＥＰ共重合体の前記問題点を解決することができない。また、2重量％以上になると経済的に不利益となり好ましくない。

次に実施例、比較例および応用例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例に示す共重合体の物性値は、以下の測定方法により測定した。

(a)共重合体組成

共重合体中のフルオロアルキルビニルエーテル

およびＨＦＰの含有量は、350℃で加熱成形した厚さ0.040±0.005㎜のフィルムを用いて赤外線吸収スペクトルを測定し、算出した（赤外線吸収スペクトル測定器として島津製作所製ＩＲ－４４０使用）。

共重合体中のフルオロアルキルビニルエーテル、たとえば、$CF_3 \leftarrow CF_2 \rightarrow_3 O-CF=CF_2$（以下、ｎ－３ＶＥという。）に基づく特性吸収は$895\,cm^{-1}$に現われ、その含有量は、上記フィルムの赤外線吸収スペクトル測定から$895\,cm^{-1}$の波数における吸光度と$2350\,cm^{-1}$の波数における吸光度を求め、下式に基づいて算出した。

$$n-3VE\text{（重量％）} = 1.7\frac{D_{895\,cm^{-1}}}{D_{2350\,cm^{-1}}}$$

（ここで、$D_{895\,cm^{-1}}$は$895\,cm^{-1}$の波数の吸光度、$D_{2350\,cm^{-1}}$は$2350\,cm^{-1}$の波数の吸光度である。）

ＨＦＰの含有量は、同様にして$980\,cm^{-1}$の波数の吸光度から下式に基づいて算出した。

$$HFP\text{（重量％）} = 3.2 \times \frac{D_{980\,cm^{-1}}}{D_{2350\,cm^{-1}}}$$

(b)比溶融粘度

島津製作所製高化式フローテスターを用い、共重合体を内径11.3㎜のシリンダーに装填し、温度380℃で5分間保つた後、7kgのピストン荷重下に内径2.1㎜、長さ8㎜のオリフィスを通して押し出し、このときの押出速度（g／分）で53150を割つた値を比溶融粘度として求めた。

(c)融点

パーキンエルマー製ＤＳＣⅡ型を用い、昇温速度10℃／分で室温から昇温し、融解曲線の最大値を融点とした。

(d)ＭＩＴ曲げ寿命

ＡＳＴＭ　Ｄ－２１７６－６３Ｔに記載された標準ＭＩＴ折り曲げ耐久試験機を使用して曲げ寿命を測定した。測定は厚さ約0.220～0.223㎜の水急冷フィルムを用いて行なつた。長さ約90㎜、幅約12.7㎜の試験片を曲げ試験機のアゴに締結し、1.25kgの荷重下に往復させた。ＭＩＴ曲げ

試験機により、フイルムを左右[redacted]135°ずつの角度で約175サイクル／分の速[redacted]で折り曲げる。破損までのサイクル数をこの機械のカウンターに記録する。各試料について2回測定を行い、平均値を試料のMIT曲げ寿命として採用した。測定値が25%より大きく異なる場合、MIT曲げ寿命の第3回目の測定値を得て、これらの3回の測定値のすべての平均値を試料の曲げ寿命として採用した。

実施例1

水30部（重量部、以下同じ）を収容できる撹拌機付ガラスライニングオートクレーブに、脱ミネラル脱空気した純水10部および炭酸水素ナトリウム0.01部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまず、n－3VE 0.12部、次いでHFP 10部を圧入した。オートクレーブ内容物の撹拌を開始し、温度を24℃に調節した。次いでTFEを圧入して圧力を8.3 kg／cm² Gにした。ここへ開始剤として、ジ（ω－ヒドロドデカフルオロヘプタノイル）パ

ーオキサイド（以下[redacted]DHPという。）0.025部を加えると、反応は直ちに始まつた。反応中、TFEを追加圧入してオートクレーブ内の圧力を8.3 kg／cm² Gに保つた。反応開始から3時間後にDHP 0.025部、8、13および18時間後にDHP 0.005部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から3、5、9および14時間後に連鎖移動剤としてメタノール0.16部をそれぞれ添加した。反応を21時間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、120℃で24時間乾燥して共重合体9.2部を得た。

組成：HFP 10.3重量%、n－3VE 0.8重量%。融点272℃。比溶融粘度2.5×10⁴ ポイズ。MIT曲げ寿命5250回。

実施例2

水800部を収容できる撹拌機付ガラスライニングオートクレーブに、脱ミネラル脱空気した純水145部および炭酸水素ナトリウム0.1部を仕

込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまずn－3VE 1.8部、次いでHFP 145部を圧入した。オートクレーブ内容物の撹拌を開始し、温度を24℃に調節した。次いで、TFEを圧入して圧力を8.3 kg／cm² Gにした。ここへ開始剤としてDHP 0.36部を加えると、反応は直ちに始まつた。反応中、TFEを追加圧入してオートクレーブ内の圧力を8.3 kg／cm² Gに保つた。反応開始から3時間後にDHP 0.36部を、さらに8、13、18および23時間後にDHP 0.07部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から4、9、15.5および22.5時間後に連鎖移動剤としてメタノール2.6部をそれぞれ添加した。反応を25時間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、120℃で24時間乾燥して共重合体96部を得た。

組成：HFP 9.7重量%、n－3VE 0.8重量%。融点270.5℃。比溶融粘度1.8×10⁴ ポイズ。MIT曲げ寿命5010回。

実施例3

n－3VEの代りに $CF_2=CF-O+CF_2\rightarrow_7 CF_3$（以下、n－7VEという。）0.12部を用い、反応時間を19時間とする以外は実施例1と同様の手順を繰り返して共重合体9.1部を得た。

融点269℃。比溶融粘度2.8×10⁴ ポイズ、MIT曲げ寿命6530回。

比較例1

パーフルオロビニルエーテルを添加せず、圧力を8.4 kg／cm² Gとし、開始剤としてDHP 0.014部を反応開始時および3時間後に、DHP 0.003部を反応開始から8、13および18時間後に添加し、反応開始から5、10および15時間後にメタノール0.12部を添加する以外は実施例1と同様の手順を繰り返して共重合体6部を得た。

組成：HFP 11.5重量%。融点271℃。比溶融粘度7.7×10⁴ ポイズ。

比較例2

水1000部を収容できる撹拌機付ガラス製オ

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - http://www.sughrue.com

ートクレーブに、脱ミネラル脱空気した純水２６０部およびメタノール４０部[redacted]込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまずｎ－３ＶＥ 4.1部、次いで1,2－ジクロロ－1,1,2,2－テトラフルオロエタン１３０部およびＨＦＰ１３０部を圧入した。オートクレーブ内容物の撹拌を開始し、温度を２５℃に調節した。次いでＴＦＥを圧入して圧力を 8.0 kg／cm² G にした。ここへ重合開始剤としてＤＨＰ 0.57部を加えると、反応は直ちに始まつた。反応中、圧力の降下に応じてＴＦＥを追加圧入し、オートクレーブ内の圧力を 8.0～7.5 kg／cm² G に保つた。反応を 3.2 時間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、１２０℃で２４時間乾燥して共重合体５５.６部を得た。

組成：ＨＦＰ 5.2 重量%、ｎ－３ＶＥ 1.3 重量%。融点２９７℃。比溶融粘度 2.4×10⁴ ポイズ。ＭＩＴ曲げ寿命５２回。

応用例

$$\text{引落し比} = \frac{D_d^2 - D_g^2}{D_{cw}^2 - C_w^2}$$

Dd ＝開口ダイの内径（㎜）

Dg ＝チップの外径（㎜）

Dcw＝被覆電線の外径（㎜）

Dw ＝芯線の外径（㎜）

被覆速度の評価

押出速度を増加させ、溶融共重合体のチップ接触面にメルトフラクチャーを生じない押出速度で被覆外径 1.0 ㎜となる様に引取りを行う。その時の引取り速度を電線被覆速度（ｍ／分）とする。

電線巻き付けクラック試験

被覆電線を長さ１２０㎜に切断し、直径 1.4 ㎜、2.0 ㎜、3.0 ㎜のマンドレルに５回巻き付け、電気炉オーブン中、２３０℃で１５時間加熱した後取り出し、３０分間空気中で放冷する。巻きを解いた後、前の巻き付け方向と逆の方向に再度巻き付け、同上のオーブン中に２３０℃で１５時間加熱した後取り出し、空気中で放冷した。巻きを解いて被覆電線外面のクラックの有無を観察する。

上記実施例および比較例で得られた共重合体を溶融して直径約 3.[redacted]、長さ約 3.0 ㎜のペレットに成形し、下記の条件で電線被覆押出機により電線（直径 0.7 ㎜）を肉厚 0.15 ㎜で被覆し、最高被覆速度および被覆電線の物性を測定した。

電線被覆押出機

シリンダー径　３０㎜

スクリューＬ／Ｄ　２２

圧縮比　2.85

開口ダイの内径／チップの外径　１０㎜／７㎜

シリンダーの温度

後部　３５０℃

中部　３７０℃

前部　３８０℃

ダイノズル温度　４００℃

ダイヘッド温度　３９０℃

ダイネック温度　３８０℃

引落し比　１００

なお、引落し比は、次式により求めた：

結果を第１表および第２表に示す。

第１表

共重合体	最高被覆速度（m／分）	引張強さ	
		T.S.（kg／㎟）	eL（%）
実施例１	６０	2.21	４７８
〃　２	７５	2.24	４５２
比較例１	２０	2.18	４２４
〃　２	（共重合体がもろくて被覆不可）		

第２表

共重合体	クラック発生試料数／試験試料数		
	1.4㎜	2.0㎜	3.0㎜
実施例１	５／５	０／５	０／５
〃　２	５／５	２／５	０／５
比較例１	５／５	５／５	５／５
〃　２	（被覆不可）		

特許出願人　ダイキン工業株式会社

代　理　人　弁理士　青山　葆（外２名）

手続補正書(自)

昭和59 年 4 月17 日

特許庁長官　殿

1. 事件の表示

昭和58 年特許願第　015592　号

2. 発明の名称

含フッ素共重合体

3. 補正をする者

事件との関係　特許出願人

住所 大阪府大阪市北区[illegible]1丁目12番39号 新阪急ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者　山　田　稔

4. 代理人

住所　大阪府大阪市東区本町2－10　本町ビル内

氏名　弁理士 (6214) 青　山　葆　ほか2名

5. 補正命令の日付　(自発)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特許庁 59.4.19 出願第二課

7. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の箇所を補正します。

(1) 16頁末5行、「400℃」とあるを「380℃」と訂正。

(2) 16頁末3行、「380℃」とあるを「400℃」と訂正。

(3) 17頁1行、「C_w2」とあるを「D_w2」と訂正。

(4) 18頁第1表を

「

共重合体	最高被覆速度 (m/分)	引張強さ	
		T.S. (Kg/㎟)	EL. (%)
実施例1	60	2.21	478
〃 2	75	2.24	452
比較例1	20	2.18	424
〃 2	(共重合体がもろくて均一な被覆不可)		
	変動して測定不可	被覆物がもろくて測定不可	

」

(2)

と訂正。

(5) 18頁第2表比較例2の列、「(被覆不可)」を

「(共重合体がもろくて均一な被覆不可)

測定不可　」

と訂正。

以　上

(3)

JP62-192411

2. Scope of claims for the patent

1. A ternary perfluorinated copolymer composition which comprises

a) tetrafluoroethylene,

b) 9 to 17 % by weight of hexafluoropropylene, and

c) 0.2 to 2 % by weight of perfluoro(propylvinylether).